

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21)

(11)Publication number : 2001-200155

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

C08L 75/08

B60K 37/00

B60R 21/16

C08G 18/10

C08G 18/65

C08J 5/00

C08K 5/00

(21)Application number : 2000-346690

(71)Applicant : BAYER AG
BAYER CORP

(22)Date of filing : 14.11.2000

(72)Inventor : KAUFHOLD WOLFGANG
HOPPE HANS-GEORG
BRAEUER WOLFGANG
WUSSOW HANS-GEORG
MANNING STEVEN

(30)Priority

Priority number : 1999 447025 Priority date : 22.11.1999 Priority country : US

(54) THERMOPLASTIC ALIPHATIC POLYURETHANE, ITS PRODUCTION METHOD AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic polyurethane stable to light, heat and hydrolysis and not causing low-temperature embrittlement, and to provide a method for producing the same polyurethane.

SOLUTION: This molding composition features comprising the thermoplastic aliphatic polyurethane stable to light which has the following properties: (i) values of ultimate tensile strength(UTS) and elongation at break(EAB) after high-temperature storage correspond to at least 60% of those before the high-temperature storage; (ii) a glass transition temperature is not higher than -50°C ; (iii) values of UTS and EAB after storage under a hydrolyzing condition correspond to at least 80% of those before the storage under a hydrolyzing condition; and (iv) a Shore hardness A is 70-95. The method for producing the same composition is also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-200155

(P2001-200155A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコート* (参考)
C 0 8 L 75/08		C 0 8 L 75/08	
B 6 0 K 37/00		B 6 0 K 37/00	A
B 6 0 R 21/16		B 6 0 R 21/16	
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	
18/65		18/65	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-346690 (P2000-346690)	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESSELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成12年11月14日 (2000.11.14)	(71) 出願人	392010599 バイエル・コーポレーション BAYER CORPORATION アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州15205 ピッツバーグ、バイエルロード100
(31) 優先権主張番号	0 9 / 4 4 7 0 2 5	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	平成11年11月22日 (1999.11.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 脂肪族熱可塑性ポリウレタン、その製造法および使用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光、熱および加水分解に対して安定であり、低温において脆化を示さない熱可塑性ポリウレタン、並びにその製造法を提供する。

【解決手段】 (i) 高温での貯蔵を行った後の最終引っ張り強さ (U T S) および破断時伸び (E A B) の値が高温での貯蔵を行う前の値のそれぞれ少なくとも 6 0 % に対応する値であり、(i i) ガラス転移温度が - 5 0 ° C 以下であり、(i i i) 加水分解条件下で貯蔵を行った後の U T S および E A B の値が加水分解条件下で貯蔵を行う前の値のそれぞれ少なくとも 8 0 % に対応する値であり、(i v) ショア A かたさが 7 0 ~ 9 5 である光に対して安定な熱可塑性脂肪族ポリウレタンから成ることを特徴とする成形用組成物。及びその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 高温での貯蔵を行った後の最終引っ張り強さ (UTS) および破断時伸び (EAB) の値が高温での貯蔵を行う前の値のそれぞれ少なくとも 60% に対応する値であり、

(ii) ガラス転移温度が -50°C 以下であり、

(iii) 加水分解条件下で貯蔵を行った後の UTS および EAB の値が加水分解条件下で貯蔵を行う前の値のそれぞれ少なくとも 80% に対応する値であり、

(iv) ショア A かたさが 70~95 である光に対して安定な熱可塑性脂肪族ポリウレタンから成ることを特徴とする成形用組成物。

【請求項 2】 (A) ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソフォロンジイソシアネートから成る群から選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族ジイソシアネート、

(B) それぞれ独立に数平均分子量が 600~10,000 g/mol のポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの混合物、および

(C) 平均分子量が 60~500 g/mol の連鎖伸長剤を含む反応の生成物であるポリウレタンから成り、且つ

(D) (A) + (B) + (C) に関し 0.4~0.9 重量%の量の少なくとも 1 種の紫外線安定剤、

(E) (A) + (B) + (C) に関し 0.2~5.0 重量%の量の少なくとも 1 種の酸化防止剤、

(F) ポリエステルポリオールに関し 0~2.0 重量%の量の加水分解防止剤、

(G) 随時使用される触媒、および

(H) 随時使用される通常の助剤または添加剤を含み、ここで、ジイソシアネート (A) 対ポリオール (B) の当量比は 1.5:1.0~10:1.0 であり、NCO 特性数は 95~105 である請求項 1 記載の熱可塑性ポリウレタン組成物であって、該 (A) を該 (B) と混合して予備重合体をつくり、該予備重合体を該 (C) と反応させることを特徴とする該組成物の熱可塑性ポリウレタンを製造するための連続法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の組成物から成ることを特徴とする射出成形製品。

【請求項 4】 請求項 1 記載の組成物から成ることを特徴とする押出し製品。

【請求項 5】 焼結可能な粉末の形をした請求項 1 記載の熱可塑性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は改善された性質を示す脂肪族熱可塑性ポリウレタン (TPU)、その製造法および使用に関する。

【0002】 自動車の内部装備、特に計器用のパネル

(IP) の表面成形品に使用される材料に課せられる最近の要求は非常に複雑であり、IP の目に見えない一体となった構成要素として乗客のエアバッグが設計される

場合には特にそうである。このことは、使用できる唯一の材料はこの要求範囲の複雑な組み合わせ、例えば光、熱および加水分解に対する安定性を充足でき、また -30°C またはそれ以下のような温度でも脆化を起こすことなく乗客のエアバッグを開くことができる材料であることを意味する。自動車産業におけるこの範囲の要求の中の実質的な条件の一つでも達成できない場合には、その材料はこの用途に適していない。

【0003】 芳香族の熱可塑性ポリウレタン (芳香族 TPU) は芳香族ジイソシアネートから合成されるために光に対して安定ではない。成形品に色をつけると、光の効果によって強い黄変効果が生じ、黒色の成形品でさえ色および光沢が変化する。

【0004】 ドイツ特許 C-42 03 307 号には、エンボッシングされた焼結可能なシート地を製造するための焼結可能な粉末の形をしたポリウレタン組成物が記載されているが、この場合粉末は直鎖の脂肪族ポリウレタンだけから製造される。ポリオール成分は分子量 M_n が 2000 の脂肪族ポリカーボネートジオール 60~80 重量部およびアジピン酸、ヘキサジオールおよびネオペンチルグリコールをベースにした分子量 M_n が 2000 のポリジオール 40~20 重量部から成っている。ポリオール混合物に関し 2.8:1~4.2:1 の当量比で 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートが使用され、1, 4-ブタンジオールが連鎖伸長剤として使用されており、ポリオール混合物に対する 1, 4-ブタンジオールの当量比は 1.3:1~3.3:1 の範囲である。この成形用組成物は光、熱、加水分解およびエンボッシングに対する安定性についてのすべての要求を満たすが、 T_g が -45°C 以上であるため -30°C における乗客のエアバッグの急激膨張試験に対しては脆すぎるという欠点を有し (若干の自動車会社は冷時においてもこの程度の可撓性を求めている)、この材料がこの用途に不適であるという理由になっている (IP は一体化された目に見えない乗客のエアバッグを含んでいる)。

【0005】 米国特許 A-5 824 738 号には、光に対して安定であり、強い人工的な気候条件に曝した後も非常に僅かしか黄変効果を起こさない特徴をもった脂肪族 TPU が記載されている。ここに記載された光に安定な TPU は紫外線安定剤、酸化防止剤および顔料の厳密な組み合わせから成っている。H₁₂-MDI をベースにしたこれらの光に安定な TPU は事実上 -68°C という非常に低い T_g をもっているが、高温で貯蔵する際の安定性に関しては大部分の自動車会社の要求を満たしていない。

【0006】 従って本発明の目的は、光、熱および加水分解に対して安定であり、低温において脆化を示さない熱可塑性ポリウレタン (TPU)、並びにその製造法を提供することである。

【0007】 この目的は本発明の熱可塑性ポリウレタン

によって達成することができる。

【0008】本発明は、高温で貯蔵した後（120℃で500時間）の最終的な引っ張り強さおよび破断時伸びが高温で貯蔵する前の初期的な最終引っ張り強さおよび破断時伸びの少なくとも60%（好ましくは少なくとも70%）であり、ガラス転移温度（下記に詳細に説明するような引っ張りモードで動的機械的解析法（DMS）により測定された値）が-50℃以下であり、加水分解条件下で貯蔵された後（80℃において7日間）の最終引っ張り強さおよび破断時伸びが加水分解条件下での貯蔵前の初期的な最終引っ張り強さおよび初期的な破断時伸びの少なくとも80%（好ましくは少なくとも85%）であり、ショア（Shore）Aかたさが70～95（好ましくは70～90）である光に対して安定な脂肪族熱可塑性ポリウレタンに関する。

【0009】加水分解条件下での貯蔵および高温での貯蔵に対する条件は下記にもっと詳細に定義する。

【0010】従って、適当とされる唯一のTPUは高温で貯蔵（120℃で500時間）された後の最終引っ張り強さおよび破断時伸びの低下が40%以内（好ましくは30%以内）であり、加水分解条件下での貯蔵（80℃で7日間）後の最終引っ張り強さおよび破断時伸びの低下が20%以内（好ましくは15%以内）のものである。

【0011】本発明の脂肪族熱可塑性ポリウレタンは好ましくは

(A) ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素化されたMDI）、またはイソフォロンジイソシアネート（IPDI）またはそれらの混合物から成る群から選ばれる脂肪族ジイソシアネート、(B) 数平均分子量が600～10,000g/molのポリエーテルポリオールと数平均分子量が600～10,000g/molのポリエステルポリオールとの混合物、(C) 平均分子量が60～500g/molの連鎖伸長剤、(D) (A) + (B) + (C) に関し0.4～0.9重量%の量の紫外線安定剤、(E) (A) + (B) + (C) に関し0.2～5.0重量%の量の酸化防止剤、(F) ポリエステルポリオールに関し0～2.0重量%、好ましくは0.2～2.0重量%の量の加水分解防止剤（例えばカルボジイミド）、(G) 随時使用される触媒、および(H) 随時使用される通常の助剤および添加剤から得ることができるが、ここでジイソシアネート(A)対ポリオール(B)の当量比は1.5:1.0～10:1.0であり、NCO特性数（イソシアネート基の数をポリオールおよび連鎖伸長剤のヒドロキシル基の数の和で割った商に100を乗じて得られる）は95～105の範囲にある。

【0012】ポリエステルジオールとしてポリカプロラクタムを使用する場合には、加水分解防止剤は必要ない。ポリカプロラクトンジオール（ポリエステルポリオ

ール）はポリエーテルポリオールなしで使用することができる。

【0013】上記のA～Hの順序は本発明のTPUの製造に関して何等意味をもつものではない。本発明のTPUは任意の通常の方法で製造することができる。

【0014】2種の異なった脂肪族ジイソシアネート“A1”および“A2”をベースにした本発明のTPUは、例えば下記のように一反応工程でTPU“A1-2”をつくるようにして製造することができる。しかし公知方法では脂肪族ジイソシアネート“A1”をベースにしたTPU“A1”を最初につくり、それとは別に“A2”をベースにしたTPU“A2”を製造することができる。この場合残りの成分B～Hは同じである。しかる後TPU“A1”およびTPU“A2”を所望の割合で混合してTPU“A1-2”を製造する（例えば押出し機または捏和機の中で）。

【0015】ポリオール混合物をベースにした本発明のTPUはポリオール混合物（ポリオールB1およびポリオールB2）を使用し（例えば混合機ユニットを使用し）一つの反応工程でTPU-B1-2を生成させることにより製造することができる。このことについては後で詳述する。別法として公知方法によりポリオールをベースにしたTPU-B1を先ず製造し、それとは別にポリオールB2をベースにしたTPU-B2を製造することができる。この場合残りの成分AおよびC～Hは同じのものを使用する。しかる後に所望の割合で公知方法によりTPU-B1およびB2を混合してTPU-B1-2をつくる（例えば押出し機または捏和機の中で）。

【0016】平均分子量が1000～8000g/molのポリエーテルポリオール20～80重量%および平均分子量が1000～8000g/molのポリアルカンジオールアジペートまたはポリカプロラクトンジオール80～20重量%の混合物がポリオール成分として好適に使用される。

【0017】分子量が1000～5000g/molのポリカプロラクトンジオールもポリオール成分として好適に使用される。

【0018】好ましくはポリオール成分は大部分が平均分子量1000～8000g/molのポリエーテルポリオール30～70重量%および平均分子量1000～8000g/molのポリアルカンジオールアジペートまたはポリカプロラクトンジオール70～30重量%から成っている。

【0019】ポリオール混合物中のポリアルカンジオールアジペートが加水分解に対して敏感である場合、公知の加水分解防止剤（例えばカルボジイミド、またKunststoffhandbuch, Polyurethanes, 第7巻参照のこと）をポリアルカンジオールアジペートに加えなければならない。ポリオール中のポリアルカンジオールアジペートの割合が例えば25重量

%より多く、その酸価が0.03よりも大きい場合には、ポリアルカンジオールアジペートに公知の加水分解防止剤を加えなければならない。

【0020】ポリオール混合物中のポリエーテルポリオールの割合が40重量%よりも多い場合には、少なくとも0.5重量% (A) + (B) + (C) から得られるTPU(関し)の酸化防止剤を加えなければならない。

【0021】紫外線安定剤としては重量比が2:1~1:2のいわゆる立体障害をもったアミン安定剤(HALS)混合物が最も好適に使用される。

【0022】適当な酸化防止剤および紫外線安定剤はドイツ、ミュンヘン、Hanser Verlag 1989年発行、R. Gaechter, H. Mueller編、Taschenbuch der Kunststoffe-Additive、第3版に記載されている。

【0023】光に対する安定性について要求が少ない用途、例えば暗色の成形品組成物に使用する場合には、脂肪族ジイソシアネートの一部を芳香族ジイソシアネートで代用することができる。これらの芳香族ジイソシアネートはJustus Liebig's Annalen der Chemie誌、562巻、75~136頁に記載されている。例としてはトルエン2,4-ジイソシアネート、トルエン2,4-ジイソシアネートとトルエン2,6-ジイソシアネートとの混合物、4,4'-, 2,2'-および2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート混合物、ウレタンで変性した液状の2,6-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナートジフェニルエタン(1,2)および1,5-ナフタレンジイソシアネートがある。

【0024】成分(D)として使用される化合物はドイツ、ミュンヘン、Hanser Verlag 1989年発行、R. Gaechter, H. Mueller編、Taschenbuch der Kunststoffe-Additive、第3版の「Polyurethane」の章に記載されている。

【0025】平均分子量が600~10,000g/mol、好ましくは1000~8000の直鎖のヒドロキシル末端ポリオールは成分(B)として使用される。これらの化合物はその製造法のために少量の直鎖でない化合物を含んでいることが多い。従ってこれらはしばしば「実質的に直鎖のポリオール」と呼ばれている。このようなポリオールも成分(B)として適している。

【0026】適当なポリエステルジオールは例えば炭素数2~12、好ましくは4~6のジカルボン酸および多価アルコールからつくることができる。適当なジカルボン酸の例には次のものが含まれる：脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびセバチン酸、並びに芳香族ジ

カルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸。これらのジカルボン酸は個別的にまたは混合物として、例えばコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸の混合物の形で使用することができる。またジカルボン酸の代りに対応するジカルボン酸誘導体、例えばアルコール基の炭素数が1~4のカルボン酸ジエステル、カルボン酸無水物またはカルボン塩化物を使用してもポリエステルジオールを有利に製造することができる。多価アルコールの例には炭素数2~10、好ましくは2~6のグリコール、例えばエチレングリコールまたはジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールおよびジプロピレングリコールが含まれる。所望の性質に依存して多価アルコールはそれ自身だけで或いはお互いの混合物として使用することができる。同様に適当な物質にはカルボン酸の上記ジオール、特に炭素数が4~6の単量体、例えば1,4-ブタンジオールまたは1,6-ヘキサンジオールとのエステル、ヒドロキシカルボン酸、例えばヒドロキシカプロン酸の縮合生成物、およびラクトン、例えば随時置換基をもったカプロラクトンの縮重合生成物が含まれる。好適に使用されるポリエステルジオールはエタンジオールポリアジペート、1,4-ブタンジオールポリアジペート、エタンジオール-1,4-ブタンジオールポリアジペート、1,6-ヘキサンジオール-ネオペンチルグリコールポリアジペート、1,6-ヘキサンジオール-1,4-ブタンジオールポリアジペート、およびポリカプロラクトンである。これらのポリエステルジオールは平均分子量が600~10,000、好ましくは1000~8000であり、個別的に或いはお互いの混合物として使用することができる。

【0027】適当なポリエステルジオールは、アルキレン鎖の炭素数が2~4個の1種またはそれ以上のアルキレンオキシドを2個の結合した活性水素を有する反応開始剤分子と反応させることにより製造することができる。アルキレンオキシドの例には次のものが含まれる：エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1,2-ブチレンオキシドおよび2,3-ブチレンオキシド。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、および1,2-プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物が好適に使用される。アルキレンオキシドは個別的に、或いは相次いで、または混合物として使用することができる。反応開始剤分子の例には次のものが含まれる：水、アミノアルコール、例えばN-アルキルジエタノールアミン、例えばN-メチルジエタノールアミン、およびジオール、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサンジオール。反応開始剤分子の混合物も随時使用することができる。他の適当な

ポリエステルジオールの例にはヒドロキシル基を含むテトラヒドロフランの重合生成物が含まれる。三官能性ポリエーテルも二官能性ポリエーテルに関し0~30重量%の割合で使用することができる。しかしその最大量は熱可塑的に加工できる生成物が生じるような量でなければならない。実質的に直鎖のポリエーテルジオールは分子量が600~10,000、好ましくは1000~8000である。これらは個別的に或いはお互いの混合物の形で使用することができる。

【0028】ヒドロキシル基を含むテトラヒドロフランの重合生成物、およびエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドをベースにしたポリエーテルジオールが特に好適である。

【0029】分子量が60~500の脂肪族のジオールまたは脂肪族（脂環式）のジアミン、好ましくは炭素数が2~14の脂肪族ジオール、例えばエタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、またはジプロピレングリコール、特に1,4-ブタンジオールを連鎖伸長剤（C）として使用することができる。適当な脂肪族（脂環式）ジアミンにはイソフォロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、N-メチルプロピレン-1,3-ジアミンまたはN,N'-ジメチルエチレンジアミンが含まれる。上記の連鎖伸長剤の混合物も使用できる。少量のトリオールを加えることもできる。

【0030】1,6-ヘキサジオールは連鎖伸長剤として特に好適であり、随時最高20重量%の平均分子量が60~500g/molの連鎖伸長剤と混合して使用される。

【0031】光に対する安定性について要求が少ない用途、例えば暗色の成形品組成物に使用する場合には、脂肪族のジオールおよびジアミンの一部を芳香族のジオールおよびジアミンで代用することができる。適当な芳香族ジオールの例には炭素数2~4のグリコールのテレフタル酸ジエステル、例えばテレフタル酸-ビス-エチレングリコール、またはテレフタル酸-ビス-1,4-ブタンジオール、およびエトキシ化されたビスフェノールがある。適当な芳香族ジアミンの例としては2,4-ジアミノトルエンおよび2,6-ジアミノトルエン、3,5-ジエチル-2,4-ジアミノトルエンおよび3,5-ジエチル-2,6-ジアミノトルエン、および1級のモノ-、ジ-、トリ-またはテトラアルキル置換4,4'-ジアミノジフェニルメタンが含まれる。

【0032】また通常の一官能性化合物を少量加え、例えば連鎖終結剤または型抜き剤として使用することができる。その例としてはオクタノールまたはステアリルアルコールのようなアルコール、およびブチルアミンおよびステアリルアミンのようなアミンが含まれる。

【0033】本発明はさらに本発明の熱可塑性ポリウレタンを連続的に製造する方法に関する。この方法はポリ

オール／ポリオール混合物（B）および連鎖伸長剤

（C）を連続的に混合した後、この混合物を長さ対直径の比が8:1~16:1の範囲内の静止混合機の中で最大5分間ジイソシアネート／ジイソシアネート混合物

（A）と激しく且つ均一に混合し、この際静止混合物の中に入る前の二つの混合物の温度は20℃よりも、好ましくは10℃よりも大きくは異ならないようにし、次いで取り出し用の容器（例えば押出し機）の中で反応を完結させ、得られた生成物を随時粒状化することを特徴としている。

【0034】この反応は触媒を存在させて行うことが好ましい。

【0035】成分（A）および（B）+（C）を連続的に反応器に導入する前に、これらの成分を互いに別々にして好ましくは熱交換器の中で60~150℃、好ましくは80~120℃の温度に加熱する。本発明では、一緒に反応器に供給する前において成分（A）と（B）+（C）との温度差が20℃よりも少ないことが重要である。成分（A）と（B）+（C）との温度差は好ましくは10℃より、最も好ましくは5℃よりも小さくなければならない。

【0036】このようにして得られた混合物を次に任意所望の反応器の中で、好ましくは押出し機または反応管の中で反応させてTPUにする。

【0037】本発明に従えば、この付加重合反応は好ましくは加熱できる絶縁された静止混合機（static mixer）の中で行うことが好適である。静止混合機は、可動部分をもたず、非常に短時間で逆混合効果が殆どない全体に互る均一な混合が達成できる点で有利である。本発明に使用できる静止混合機はChem. - Ing. Techn. 誌52巻、4号、285~291頁、およびドイツ、Duesseldorf、VDI-Verlag 1993年発行、「Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten（プラスチックおよびゴム製品の混合）」に記載されている。

【0038】ドイツ特許C-23 28 795号記載の静止混合機を使用することが好ましい。これらの静止混合機は長さ／直径の比が好ましくは8:1~16:1、最も好ましくは10:1~14:1である。静止混合機の中での滞在時間は5秒より、好ましくは2.5秒より短い。静止混合機はステンレス鋼、好ましくはV4Aステンレス鋼でつくられることが好適である。

【0039】本発明はさらに、ポリオール／ポリオール混合物（B）および連鎖伸長剤（C）を連続的に混合した後、ヘキサメチレンジイソシアネートと反応させることを特徴とする本発明の熱可塑性ポリウレタンの連続的製造法に関する。次にこの反応混合物を異なった（第2の）脂肪族ジイソシアネートと混合して反応させ、取り出し容器の中でこの反応を完結させ、随時生成物を粒

状化する。この変形法は特に好適である。

【0040】この方法はまたこの混合物を異なった(第2の)脂肪族ジイソシアネートと反応させた後、これをヘキサメチレンジイソシアネートと混合して反応させ、取り出し用の容器の中で反応を完結させ、随時粒状化するようにして行うことができる。

【0041】本発明の熱可塑性ポリウレタンはまた予備重合体法によって製造することができる。この場合ジイソシアネート/ジイソシアネート混合物を先ずポリオール/ポリオール混合物と混合し、反応させて予備重合体

つくり、次いで第2の工程においてこの予備重合体を連鎖伸長剤と混合して反応させる。

【0042】押出し機またはベルト法により熱可塑性ポリウレタンを連続的に製造する場合触媒を使用することが好ましい。適当な触媒には当業界に公知の通常の第3アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルフォリン、N, N'-ジメチルピペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)-エタノール、ジアザビスシクロ[2.2.2]-オクタノール等、並びに特に金属の有機化合物、例えばチタン酸のエステル、鉄化合物、錫化合物、例えば二酢酸錫、二オクタ酸錫、ニラウリン酸錫、または脂肪族カルボン酸のジアルキル錫塩、例えば二酢酸ジブチル錫、ニラウリン酸ジブチル錫等が含まれる。好適な触媒は金属の有機化合物、特にチタン酸エステル、または鉄または錫化合物である。ニラウリン酸ジブチル錫が特に好適である。

【0043】TPU成分の他に、また紫外線安定剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、および随時使用される触媒、助剤物質および添加剤を加えることができる。その例としては内部潤滑剤、例えば脂肪酸のエステル、その金属石鹸、脂肪酸のアミド、およびシリコン化合物、くっつき防止剤、抑制剤、変色安定剤、燃焼遅延剤、着色剤、顔料、無機および有機性の充填剤、および従来法によって製造されサイジング剤で被覆できる補強剤などが含まれる。上記の助剤物質および添加剤に関するもっと詳しい情報は専門的な文献、例えば *Interscience Publishers* 1962年および1964年発行、J. H. Saunders, K. C. Frisch著、「*High Polymers*」、16巻、*Polyurethane*、第1部および第2部、ドイツ、ミュンヘン、*Hanser Verlag* 1989年発行、R. Gaechter, H. Mueller編、*Taschenbuch der Kunststoffe-Additive*、第3版、およびドイツ特許A-29 01 774号に記載されている。

【0044】内部潤滑剤は(A)+(B)+(C)に関し0.1~1.0重量%の量で加えることが好ましい。

【0045】本発明のTPUはまた異なったTPUを配合することにより製造することができるが、この際個々のTPUは必ずしも本発明のすべての性質を示す必要は

ない。

【0046】本発明のTPUは成形品の製造、特に押出し製品(例えばシート地)および射出成形部品の製造に使用することができる。本発明のTPUはその性質のために、自動車の内装の分野に好適である。さらに本発明のTPUはシート状の製品および中空体を製造するための焼結可能な粉末として使用することができる。

【0047】下記実施例により本発明をさらに詳細に例示する。

【0048】実施例

TPUおよび射出成形パネルの製造

次のようにしてTPUを製造した。

【0049】ポリオール/ポリオール混合物(B)、連鎖伸長剤(C)およびニラウリン酸ジブチル錫から成る混合物を、攪拌しながら容器の中で約110℃に加熱し、Sulzer製(DN6型、10個の混合機要素をもち剪断速度は500/秒)の静止混合機の中で予め熱交換器により約110℃に加熱した対応するジイソシアネートと一緒に激しく混合し、次いでスクリュウ装置(ZSK32)の入口に供給する。

【0050】TPU8は70重量部のTPU1および30重量部のTPU7との配合物である。TPU9は30重量部のTPU1および70重量部のTPU7との配合物である。これらの各々はBrabender Plasticorder PL2000の中で配合した。

【0051】それぞれの場合で得られた粒状の材料を乾燥し、次いで射出成形して多数の射出成形パネルをつくった。これらの射出成形パネルの一部に対してDMSの測定を行いT_gを決定し、また引っ張り試験を行って破断時伸びおよび最終引っ張り強さを決定した後、高温でまたは加水分解条件下で貯蔵した。射出成形パネルの他の一部に対しては下記に記載するような加水分解条件下での試験または高温貯蔵試験を行った。これらの試験の後で引っ張り試験を行って破断時伸びおよび最終引っ張り強さを決定した。

【0052】DBTL: ニラウリン酸ジブチル錫
DE2020: 平均分子量M_nが200g/モルの1,6-ヘキサジオールをベースにしたポリカーボネート

PE225B: 平均分子量M_nが2250g/モルのポリブタンジオールアジペート
Capa^(®)225: M_nが約2000g/モルのポリカプロラクトンジオール(Solvay Interolx製)

1,4BDO: 1,4-ブタンジオール
Terathane 2000^(®): M_n=2000g/モルのポリテトラヒドロフラン(DuPont製)
Acclaim^(®)2220: ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン単位から成るポリエーテルポリオール(1級ヒドロキシル基を約85%含み、平均分子量

Mnが約2000g/モル、Lyondell製)
 Acclaim^(R) 4220: ポリオキシプロピレン
 -ポリオキシエチレン単位から成るポリエーテルポリオ
 ール(1級ヒドロキシル基を約85%含み、平均分子量
 Mnが約4000g/モル、Lyondell製)
 HDI: ヘキサチレンジイソシアネート
 H₁₂-MDI: ジシクロヘキシルメタンジイソシアネ
 ートの異性体混合物Abril^(R) 10DS: ビスス
 テアリルアミド(Wuertz GmbH製)
 Irganox^(R) 1010: テトラキス-[メチレ 10
 ン-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ
 シンナメート)]-メタン(Ciba製) *

* Tinuvin^(R) 328: 2-(2'-ヒドロキシ
 -3,5'-ジ-tert-ブチル-アミルヘキシル)ベンゾ
 トリアゾール
 Tinuvin^(R) 622: コハク酸ジメチルとテト
 ラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合体(Ci
 ba製)
 1,6HDO: 1,6-ヘキサンジオール
 Stabaxol^(R) P200: 芳香族ポリカルボジ
 イミド(Rhein-Chemie製)
 【0053】
 【表1】

TPUの組成

TPU	ジイソシアネート		* 剤-A1		* 剤-A2		1,4BDO	1,6HDO	DBTL
	モル		モル		モル		モル	モル	ppm
対照例1	5.15	HDI	1.0	De2020	0.43	PE225B	3.77	-	40
対照例2	8.66	H ₁₂ -MDI	1.0	Acclaim 4220	-	-	7.66	-	100
1	4.91	HDI	1.0	PE225B	0.43	Acclaim 2220	-	3.53	40
2	6.74	HDI	1.0	PE225B	1.0	Acclaim 2220	-	4.95	40
3	4.23	HDI	1.0	PE225B	0.25	Terathane 2000	-	3.02	40
4	4.80	HDI	1.0	PE225B	0.43	Terathane 2000	-	3.42	40
5	3.32	HDI	1.0	Capa225	-	-	-	2.36	40
6	3.22	HDI	1.0	Capa225	-	-	2.26	-	40
7	7.51	H ₁₂ -MDI	1.0	PE225B	0.43	Acclaim 2220	6.59	-	70

TPU8は70重量部のTPU1および30重量部のTPU7との配合物である。
 TPU9は30重量部のTPU1および70重量部のTPU7との配合物である。

【0054】TPU8は70重量部のTPU1および30重量部のTPU7との配合物である。
 TPU9は30重量部のTPU1および70重量部のTPU7との配合物である。
 【0055】

下記の添加剤を含むTPU

TPU	% by weight with respect to TPU (A) + (B) + (C)
1, 7, 8, 9	0.3% Abril 10DS, 0.5% Irganox 1010, 0.2% Tinuvin 328, 0.6% Tinuvin 622, 1.0% Stabaxol P200 (※リキシル剤-A1に關し)
2, 3, 4	0.3% Abril 10DS, 1.0% Irganox 1010, 0.2% Tinuvin 328, 0.6% Tinuvin 622, 1.0% Stabaxol P200 (※リキシル剤-A1に關し)
5, 6	0.3% Abril 10DS, 1.0% Irganox 1010, 0.2% Tinuvin 328, 0.6% Tinuvin 622
対照例1	0.2% Abril 10DS, 0.5% Irganox 1010, 0.2% Tinuvin 328, 0.6% Tinuvin 622
対照例2	0.5% Abril 10DS, 1.0% Irganox 1010, 0.6% Tinuvin 328, 1.3% Tinuvin 622

元の射出成形パネルのDMS測定から得られた γ 7AかたさおよびT_g

	γ 7Aかたさ	T _g (°C)
対照例1	90	-45
対照例2	84	-68
実施例1	88	-54
実施例2	87	-56
実施例3	87	-56
実施例4	83	-57
実施例5	84	-54
実施例6	87	-55
実施例8	81	-53
実施例9	71	-51

【0057】高温での貯蔵(120°Cで500時間)および加水分解条件下での貯蔵(80°Cで7日間)の後で残った破断時伸びおよび最終引っ張り強さの変化率 * (%)

【0058】

【表4】

	高温での貯蔵後		加水分解条件下での貯蔵後	
	最終引っ張り強さ(%)	破断時伸び(%)	最終引っ張り強さ(%)	破断時伸び(%)
対照例1	83	95	94	96
対照例2	32	13	100	100
実施例1	83	95	94	96
実施例2	72	83	93	92
実施例3	91	80	88	87
実施例4	88	78	90	90
実施例5	92	87	91	93
実施例6	91	89	92	91
実施例8	80	82	93	92
実施例9	85	81	91	93

【0059】最終引っ張り強さおよび破断時伸びの変化率は次のようにして計算した：最終引っ張り強さおよび破断時伸びの値(加水分解での貯蔵または高温での貯蔵後の値)を前の最終引っ張り強さおよび破断時伸びの値(加水分解での貯蔵または高温での貯蔵前の値)で割り、これに100を乗じて%単位での最終引っ張り強さおよび破断時伸びの変化率を得る。

【0060】試験条件

TPUから矩形の射出成形パネル(125×50×1mm)をつくった。

【0061】動的機械的解析(DMS)

この射出成形パネルから矩形(30×10×1mm)の板を打ち抜く。これらの試験パネルに随時メモリー・モジュールに依存する一定の予備応力をかけて非常に小さい変形を起こすように周期的に刺激を与え、把持点にかかる力を温度および刺激の周期の関数として測定した。

【0062】付加的にかけた予備応力は、負の変形振幅を受けた際に試料を十分に応力がかかった状態に保つ役目をする。

【0063】ガラス転移温度T_gはE''の極大値から決定した。

【0064】DMSの測定はSeiko製のSeiko DMS 210型を使用し、-150~200°Cの温度範囲に互り1Hzの周期で加熱速度を2°C/分として行った。

【0065】高温での貯蔵

射出成形パネルを空気循環型乾燥機の中で120°C(許容度±2°C)で500時間吊るして貯蔵した。

【0066】加水分解条件下での貯蔵

射出成形パネルを脱イオン水の中で80°C(許容度±2°C)で7日間吊るして貯蔵した。

【0067】引っ張り試験

破断時伸びおよび最終引っ張り強さは、DIN 53455による貯蔵試験の前後においてS1試験棒(EN ISO 527によるType 5の試験片に対応して射出成形パネルから打ち抜いたもの)に対し引っ張り速度200mm/分で決定した。

【0068】本発明の主な特徴および態様は次の通りである。

【0069】1. (i) 高温での貯蔵を行った後の最終引っ張り強さ(UTS)および破断時伸び(EAB)の値が高温での貯蔵を行う前の値のそれぞれ少なくとも6

0%に対応する値であり、(i i) ガラス転移温度が-50℃以下であり、(i i i) 加水分解条件下で貯蔵を行った後のUTSおよびEABの値が加水分解条件下で貯蔵を行う前の値のそれぞれ少なくとも80%に対応する値であり、(i v) ショアAかたさが70~95である光に対して安定な熱可塑性脂肪族ポリウレタンから成る成形用組成物。

【0070】2. 上記第1項記載の熱可塑性組成物において、ポリウレタンは(A)ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソフォロンジイソシアネートから成る群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ジイソシアネート、(B)それぞれ独立に数平均分子量が600~10,000g/モルのポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの混合物、および(C)平均分子量が60~500g/モルの連鎖伸長剤を含む反応の生成物であり、且つ(D)(A)+(B)+(C)に関し0.4~0.9重量%の量の少なくとも1種の紫外線安定剤、(E)

(A)+(B)+(C)に関し0.2~5.0重量%の量の少なくとも1種の酸化防止剤、(F)ポリエステルポリオールに関し0~2.0重量%の量の加水分解防止剤、(G)随時使用される触媒、および(H)随時使用される通常の助剤または添加剤を含み、ここで、ジイソシアネート(A)対ポリオール(B)の当量比は1.5:1.0~10:1.0であり、NCO特性数は95~105である組成物。

【0071】3. 該(B)は80~20重量部のポリエーテルポリオールおよび20~80重量部のポリエステルポリオールを含んでいる上記第2項記載の熱可塑性組成物。

【0072】4. 上記第1項記載の熱可塑性組成物において、ポリウレタンは(A)ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソフォロンジイソシアネートから成る群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ジイソシアネート、(B)平均分子量が1000~5000g/モルのポリカプロラクトンジオール、(C)平均分子量が60~500g/モルの連鎖伸長剤を含む反応の生成物であり、且つ

(D)(A)+(B)+(C)に関し0.4~0.9重量%の量の少なくとも1種の紫外線安定剤、(E)

*40

* (A)+(B)+(C)に関し0.2~5.0重量%の量の少なくとも1種の酸化防止剤、(F)随時使用される触媒、および(G)随時使用される通常の助剤または添加剤を含み、ここで、ジイソシアネート(A)対ポリオール(B)の当量比は1.5:1.0~10:1.0であり、NCO特性数は95~105である組成物。

【0073】5. 上記第1項記載の熱可塑性組成物において、ポリウレタンは(A)ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソフォロンジイソシアネートから成る群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ジイソシアネート、(B)それぞれ独立に数平均分子量が600~10,000g/モルのポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの混合物、および(C)平均分子量が60~500g/モルの1,6-ヘキサジオール80~100%および平均分子量が60~500g/モルの1,6-ヘキサジオール以外の連鎖伸長剤0~20%の混合物を含む反応の生成物であり、ここで成分(C)における割合は該(C)の重量に関する割合であり、且つ(D)

(A)+(B)+(C)に関し0.4~0.9重量%の量の少なくとも1種の紫外線安定剤、(E)(A)+(B)+(C)に関し0.2~5.0重量%の量の少なくとも1種の酸化防止剤、(F)ポリエステルポリオールに関し0~2.0重量%の量の加水分解防止剤、

(G)随時使用される触媒、および(H)随時使用される通常の助剤または添加剤を含み、ここで、ジイソシアネート(A)対ポリオール(B)の当量比は1.5:1.0~10:1.0であり、NCO特性数は95~105である組成物。

【0074】6. 該(A)を該(B)と混合して予備重合体をつくり、該予備重合体を該(C)と反応させる上記第2項記載の熱可塑性ポリウレタンを製造するための連続的な製造法。

【0075】7. 上記第1項記載の組成物から成る射出成形製品。

【0076】8. 上記第1項記載の組成物から成る押出し製品。

【0077】9. 焼結可能な粉末の形をした上記第1項記載の熱可塑性組成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08J 5/00
C08K 5/00

識別記号

CFF

FI

C08J 5/00
C08K 5/00

テマコード(参考)

CFF

(72)発明者 ボルフガング・カウフホルト
ドイツ51061ケルン・ハーファークンプ8

(10)

特開 2001-200155

(72)発明者 ハンスーゲオルク・ホツペ
ドイツ42799ライヒリンゲン・クルラント
ベーク31

(72)発明者 ボルフガング・ブロイアー
ドイツ51375レーフェルクーゼン・アムエ
ゼルスダム1

(72)発明者 ハンスーゲオルク・ブソウ
ドイツ40597デユツセルドルフ・シメルプ
フエンニヒシュトラッセ59

(72)発明者 ステイーブン・マニング
アメリカ合衆国ウエストバージニア州
26003ウィーリング・エコーテラス5